

5. ATMOSFERA

FATTORI. PRINCIPALI MATERIALI METALLICI. RIVESTIMENTI METALLICI. STRATI DI CONVERSIONE. PITTURE

5.1. ATMOSFERA E FATTORI DI CORROSIONE

Atmosfera e ruolo dell'acqua

L'atmosfera terrestre è così costituita:

- | | |
|---|------------------|
| - azoto, N ₂ , | 78,09 %; |
| - ossigeno, O ₂ , | 20,93 %; |
| - argon, A, | 0,93 %; |
| - anidride carbonica, CO ₂ , | 0,03 %; |
| - Ne, He, Kr, H ₂ , Xe, | quota rimanente. |

Oltre alle specie sopra indicate è sempre presente acqua allo stato di vapore.

La corrosione atmosferica ha luogo solo in presenza di acqua allo stato liquido e come visto avviene a temperatura ambiente con meccanismo elettrochimico.

Umidità

L'umidità rappresenta il contenuto di vapore acqueo nell'atmosfera. L'umidità può essere espressa come *umidità assoluta*, pari alla massa di vapore acqueo per unità di volume di aria, di norma misurata in grammi di vapore acqueo per metro cubo di aria o per kg di aria secca¹, o come *umidità relativa*. Quest'ultima è data dal rapporto tra umidità assoluta dell'aria all'istante considerato e l'umidità dell'aria satura di vapore acqueo alla stessa temperatura e pressione; viene di norma espressa come valore percentuale (U_R %).

La quantità di vapore acqueo presente nell'aria in condizioni di saturazione dipende dalla temperatura ([figura 5.1](#)). L'umidità relativa in un ambiente può venire abbassata mediante aumento della temperatura o mediante rimozione di vapore acqueo (deumidificazione).

¹ La densità dell'aria è pari a 1,29 g/l a 0 °C e 1 atm.

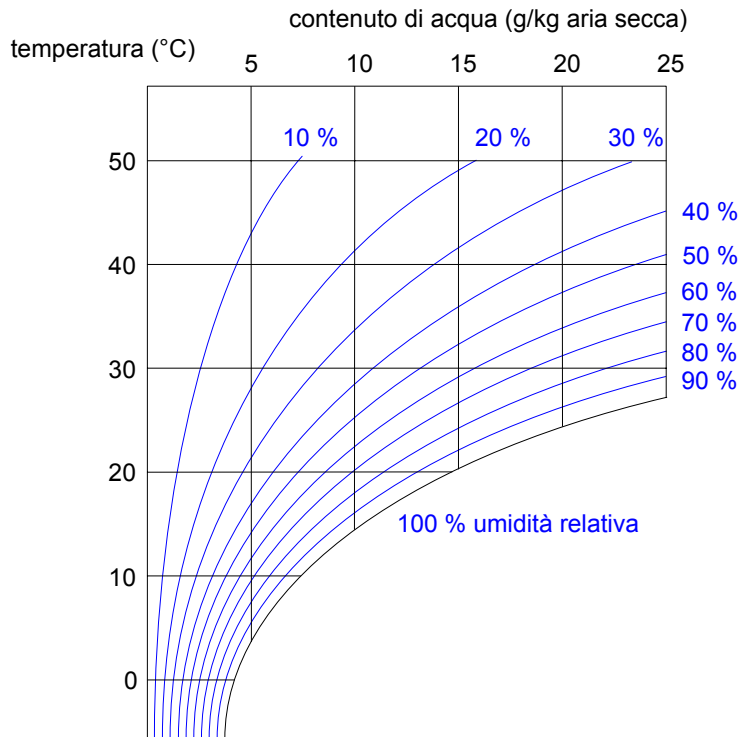


Fig. 5.1. Correlazione tra umidità assoluta, umidità relativa e temperatura.

Condensazione di acqua

La presenza di acqua su una superficie metallica esposta all'atmosfera si dovrebbe osservare solo in presenza di precipitazioni piovose o in condizioni di saturazione, cioè con umidità relativa pari al 100 %. Quest'ultimo caso è regolato dalla temperatura: il raffreddamento porta infatti l'aria in condizioni di saturazione e provoca la condensazione del vapore acqueo in essa contenuta; è il fenomeno della rugiada che si trova al mattino sugli oggetti al suolo e sulle superfici fredde a contatto con l'aria umida.

Una serie di altri meccanismi, operanti per lo più a livello microscopico, fa sì che acqua liquida sia tuttavia presente anche al di sotto delle condizioni di saturazione. Tali meccanismi sono:

- condensazione per assorbimento;
- condensazione capillare;
- condensazione chimica.

La condensazione per assorbimento è dovuta alle forze di legame chimico tra le molecole di vapore acqueo e metallo. Dà luogo a uno strato di spessore nell'ordine di pochi strati, o di alcune decine di strati, di molecole d'acqua.

La condensazione per capillarità è favorita: dalle superfici rugose; da strati di prodotti di corrosione porosi; dalla presenza di particelle di polvere (vedi [Figura 5.2](#)).

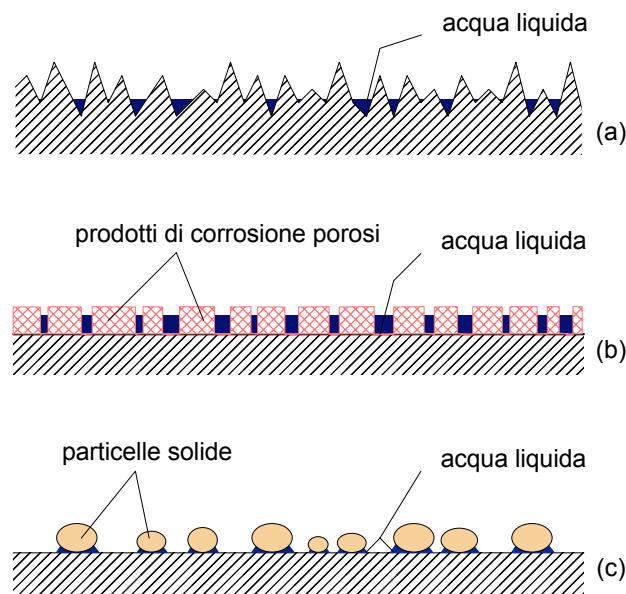


Fig. 5.2. Condensazione capillare dell'acqua: effetto della rugosità (a); effetto di prodotti di corrosione porosi (b); effetto di particelle solide (c).

Si ha invece condensazione chimica in presenza di sostanze igroscopiche: si produce per reazione tra l'umidità atmosferica e sali presenti alla superficie metallica, soprattutto cloruri e sali di ammonio, frequenti gli uni nelle atmosfere marine, gli altri in quelle industriali e rurali. La condensazione chimica determina le condizioni più gravose per la corrosione perché porta alla formazione di soluzioni saline concentrate.²

Umidità critica

La velocità di corrosione aumenta rapidamente con l'umidità relativa, per valori di quest'ultima superiori a una soglia, detta *umidità critica* (figura 5.3).

L'umidità critica varia con la natura del materiale metallico, con la natura e composizione dei prodotti di corrosione e dei contaminanti presenti sulla superficie metallica.

² Quando sulla superficie sono presenti composti che possono avere diversi stati di idratazione, essi tendono ad assorbire acqua dall'ambiente, per passare da uno stato di idratazione più basso a uno più alto, quando la pressione parziale d'acqua nell'atmosfera supera la pressione parziale di decomposizione del composto idrato. Un meccanismo analogo si ha anche a causa dei gas inquinanti l'atmosfera e avviene, in particolare, in presenza di anidride solforosa e solforica con formazione di condense acide.

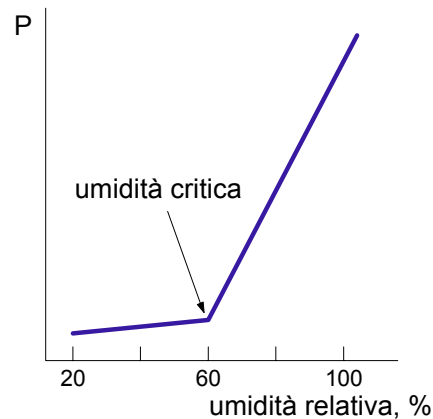


Fig. 5.3. Andamento della perdita in peso per corrosione, P, in funzione dell'umidità relativa.

Tempo di bagnato

Si definisce *tempo di bagnato* il tempo di esposizione all'atmosfera di una superficie in cui sia ricoperta da un velo di acqua liquida. Corrisponde alla sommatoria del tempo in cui hanno luogo precipitazioni piovose e dei tempi in cui risultano operativi i meccanismi di condensazione visti sopra. Questo parametro è importante perchè, in prima approssimazione, esiste una relazione di proporzionalità diretta tra tempo di bagnato e entità della corrosione.

Il tempo di bagnato risulta correlato alla presenza di alti livelli di umidità relativa nell'atmosfera. Per una sua stima su base statistica, applicabile su un periodo di tempo sufficientemente lungo, tipicamente nell'arco di un anno, si può determinare il tempo di bagnato come frazione del tempo di esposizione in cui l'umidità relativa risulti essere al di sopra di un valore di soglia, di norma fissato uguale all'80 %.

Per effetto dei vari meccanismi di bagnamento operanti, la quantità di acqua presente su una superficie metallica, è stimabile come segue

condizione	quantità di acqua (g/m ²)
umidità critica, $U_R \approx 80 \%$	0,01
umidità di saturazione, $U_R = 100 \%$	1
condensa	10
pioggia	100

Cloruri

I cloruri accelerano i processi di corrosione atmosferica sia perché spesso danno luogo a sali igroscopici che tendono ad aumentare il tempo di bagnato della superficie, sia perché rendono meno protettivi i prodotti di corrosione e promuovono la corrosione localizzata.

In genere vi è una relazione diretta fra la corrosione dei metalli e il contenuto salino nell'atmosfera. Il problema dei cloruri è grave nelle regioni costiere dove il tenore di cloruri che si deposita sulle superfici esposte (e quindi anche la velocità di corrosione)

crece man mano che ci si avvicina alla costa (figura 5.4). Ma il problema riguarda anche le zone interne, lontane dalla costa, dove si utilizzano, durante la stagione invernale, i sali antigelo a base essenzialmente di cloruro di sodio. Condizioni molto aggressive si possono creare nei tunnel delle zone montane di strade e autostrade a traffico intenso per la presenza contemporanea di inquinanti acidi, dovuti agli scarichi degli autoveicoli, e al trasporto di uno spray salino dall'esterno, dovuto al passaggio degli autoveicoli stessi.

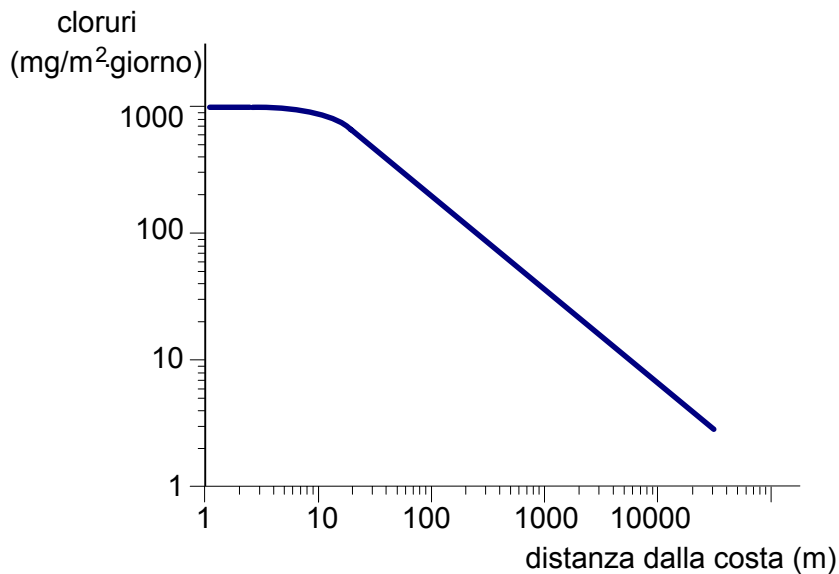


Fig. 5.4. Relazione tra deposizione dei cloruri e distanza dal mare.

Temperatura

Al crescere della temperatura, aumenta la velocità delle reazioni elettrochimiche; al tempo stesso però accelera l'evaporazione del velo umido dalla superficie metallica, diminuisce la solubilità dell'ossigeno e di altri gas nell'acqua e si possono produrre cambiamenti delle proprietà protettive dello strato di prodotti di corrosione; in condizioni di bagnato, si ha un aumento della velocità di corrosione e dell'aggressività ambientale. L'aumento di temperatura può tuttavia favorire l'asciugamento della superficie del metallo, diminuendo il tempo di bagnato.

Al di sotto di 0 °C l'acqua solidifica perdendo le proprietà di elettrolita e la corrosione si arresta. Tuttavia, in atmosfere contaminate o all'interno di pori, per l'abbassamento della temperatura di solidificazione dovuto alle sostanze disciolte nel film di umidità o agli effetti di capillarità, l'attacco può continuare anche a temperature inferiori.

I dati disponibili relativi a prove effettuate in diverse località d'Europa indicano, per l'acciaio al carbonio, un aumento di circa 1 $\mu\text{m}/\text{anno}$ per ogni aumento di 1°C della temperatura media annua.

Inquinanti

Ossidi di zolfo

Tra le varie sostanze inquinanti l'atmosfera, gli ossidi di zolfo (SO_2 e SO_3) sono senza dubbio i più pericolosi: riducono il valore di umidità relativa critica favorendo la condensazione dell'acqua e intervengono nel meccanismo di corrosione accelerandolo.

Sono presenti nelle atmosfere urbane e industriali, dovuti all'uso di combustibili contenenti zolfo. All'atto dell'emissione, l'anidride solforica (SO_3) rappresenta una percentuale variabile dall'1 al 5 % rispetto a quella solforosa. Quest'ultima si ossida poi progressivamente ad anidride solforica con un tempo di permanenza nell'atmosfera di circa 2 – 4 giorni.

Gli ossidi di zolfo sono responsabili delle piogge e di altre deposizioni acide (nebbie, condense e deposizioni secche). Bastano tenori di SO_2 dell'ordine di $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondenti a circa 0,034 ppm) perché la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio subisca un forte aumento. Tali concentrazioni si riscontrano spesso nelle zone urbane durante i mesi invernali. Viene inoltre accelerato anche il deterioramento dei rivestimenti protettivi (come ad esempio le pitture e i rivestimenti metallici come la zincatura).

Nei paesi industriali, le emissioni sono oggi controllate, soprattutto quelle degli ossidi di zolfo, e vi è stata negli ultimi anni una sensibile diminuzione; tuttavia rimangono il fattore di corrosione più importante nelle aree urbane ed industriali.

Piogge e condense acide

In assenza di agenti inquinanti, l'acidità delle acque meteoriche e delle condense è in primo luogo funzione dell'equilibrio con l'anidride carbonica e il pH di equilibrio è pari a 5,6 circa. Tale valore è considerato il pH naturale delle precipitazioni. Se nella pioggia sono presenti polveri del suolo, queste producono in genere una riduzione dell'acidità, avendo carattere di solito alcalino.

In presenza di inquinanti acidi, e in particolare di ossidi di zolfo e di azoto, il pH può scendere a valori molto bassi, fino a pH 3 o 4 soprattutto nel caso dell'anidride solforica. In ambiente acido la corrosione aumenta in misura notevole a causa della maggiore solubilità dei prodotti di corrosione e, nel caso di condizioni decisamente acide, per il prodursi del processo catodico di sviluppo di idrogeno.

Particelle solide

Nell'aria sono sospese minuscole particelle solide e di aerosol di provenienza diversa: polveri inorganiche sollevate dal suolo dagli agenti atmosferici, ad esempio sabbie silicee; particelle organiche di origine vegetale, microrganismi e altre sostanze organiche; residui di combustione e ceneri provenienti da impianti industriali, impianti di riscaldamento domestico e veicoli.

Depositandosi sulla superficie dei metalli, le particelle solide possono accelerare i fenomeni di corrosione favorendo la condensazione capillare negli interstizi e porosità del deposito e la condensazione chimica in presenza di sali igroscopici. Possono anche avere un'azione attiva, come nel caso di sali quali $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NaCl, in grado di sciogliersi nel film acquoso superficiale dando luogo a sali solubili del metallo, di facile dilavamento, anziché prodotti di corrosione insolubili e più o meno protettivi.

Particelle dotate di conducibilità elettronica, come le polveri di carbone, provocare forme di corrosione per contatto galvanico.

Possono infine avere un'azione indiretta, favorendo l'assorbimento di gas attivi dall'atmosfera (SO_2).

Tipi di atmosfera

Sulla base dei fattori visti sopra, dal punto di vista della loro corrosività gli ambienti atmosferici sono classificati come segue.

Atmosfere rurali	Aree agricole e piccoli centri urbani senza contaminazione di agenti corrosivi, quali anidride solforosa, cloruri, fertilizzanti, pesticidi. SO_2 inferiore a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e deposizione di NaCl inferiore a $5 \text{mg}/\text{m}^2/\text{giorno}$.
Atmosfere urbane	Aree con elevata densità di popolazione ma senza insediamenti industriali; moderata contaminazione di agenti corrosivi: concentrazione di SO_2 pari a $20 - 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
Atmosfere industriali	Aree con insediamenti industriali; forte contaminazione di agenti corrosivi. Concentrazione di SO_2 sino a $250 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
Atmosfere marine	Aree costiere o interne ma influenzate dal mare; contaminazione soprattutto di cloruri. Deposizione di NaCl compresa tra 5 e $500 \text{mg}/\text{m}^2/\text{giorno}$, sino a $1500 \text{mg}/\text{m}^2/\text{giorno}$ vicino alla costa.
Atmosfere marine-industriali	Aree in prossimità della costa e con insediamenti industriali; forte contaminazione di agenti inquinanti e cloruri.

Ulteriori distinzioni sono applicabili tra ambienti interni e ambienti esterni, esposti direttamente all'atmosfera. Questi ultimi, a loro volta, possono essere riparati o esposti alle precipitazioni.

5.2. CORROSIONE ATMOSFERICA DEI PRINCIPALI MATERIALI METALLICI

Acciai al carbonio

I normali acciai al carbonio non presentano un buon comportamento alla corrosione atmosferica. Lo strato di ruggine che si forma per esposizione all'aria è costituito da uno strato esterno cristallino (α e γ -FeOOH) e da uno strato interno più aderente di FeOOH amorfo e di Fe₃O₄ cristallino. Lo strato di ruggine è tuttavia scarsamente protettivo e la corrosione procede nel tempo sia in forma generalizzata, sia localmente in siti dove, soprattutto in atmosfere inquinate, si attivano celle di corrosione ricche di ioni solfato (figura 5.5).

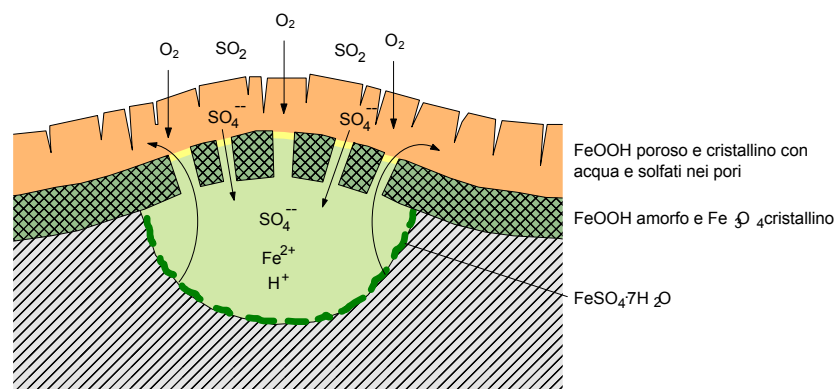


Fig. 5.6. Acciaio in atmosfera. Cella di corrosione (da E. Mattson).

Di norma, la velocità di corrosione, inizialmente elevata, diminuisce progressivamente sino a raggiungere un valore costante. L'andamento della perdita di spessore, o penetrazione P , dovuta a corrosione, segue nel tempo di norma un andamento esponenziale, del tipo:

$$P = k \cdot t^n$$

dove P è la perdita di spessore; k e n costanti; t il tempo di esposizione. Ciò è dovuto alla formazione di strati di prodotti di corrosione solo parzialmente protettivi che risultano il fattore controllante la velocità di penetrazione; l'attacco che ne risulta ha morfologia generalizzata sull'intera superficie. La velocità di corrosione è più elevata in atmosfere inquinate da SO₂.

Valori indicativi della velocità di corrosione, una volta raggiunte condizioni stazionarie, sono riportati di seguito.

atmosfera	velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)
rurale	5 – 10
urbana	10 – 30
industriale	30 – 60
marina	10 – 30

Queste velocità di corrosione, seppure modeste, risultano solo in pochi casi accettabili e di norma sono richieste interventi protettivi: mediante rivestimenti organici, le pitture, rivestimenti metallici, in particolare alla zincatura, e inorganici. In alternativa, si ricorre a materiali metallici più resistenti.

Un caso particolare di corrosione di strutture in acciaio può avere luogo in interni in seguito a incendi in cui avvenga combustione di PVC (polivinilcloruro). Il PVC per combustione libera acido cloridrico gassoso che diffonde liberamente nell'aria e per combinazione con acqua dà luogo ad acido cloridrico, estremamente corrosivo per l'acciaio e per la maggior parte dei materiali metallici. Dopo un incendio deve pertanto essere controllata la presenza di acido cloridrico sulle superfici: il limite ammesso è di $10 - 20 \mu\text{g Cl}^-$ per cm^2 .

Acciai patinabili

L'aggiunta ai normali acciai da costruzione in piccole concentrazioni di alcuni elementi in lega quali:

- rame, $\text{Cu} = 0,25 - 0,50 \%$;
- fosforo, $\text{P} = 0,04 - 0,15 \%$;
- cromo, $\text{Cr} = 0,3 - 1,2 \%$;
- silicio, $\text{Si} = 0,2 - 0,9 \%$;
- nichel, $\text{Ni} = 0,6 \%$ max.),

ne aumenta la resistenza alla corrosione atmosferica. Questi acciai, detti patinabili o anche acciai *Corten*, formano per esposizione all'aria una patina continua, impermeabile, tenace, resistente e di alto spessore che, una volta formata, protegge il materiale sottostante. Ne risulta un andamento della penetrazione pressoché stazionaria, come illustrato nella figura 5.6.

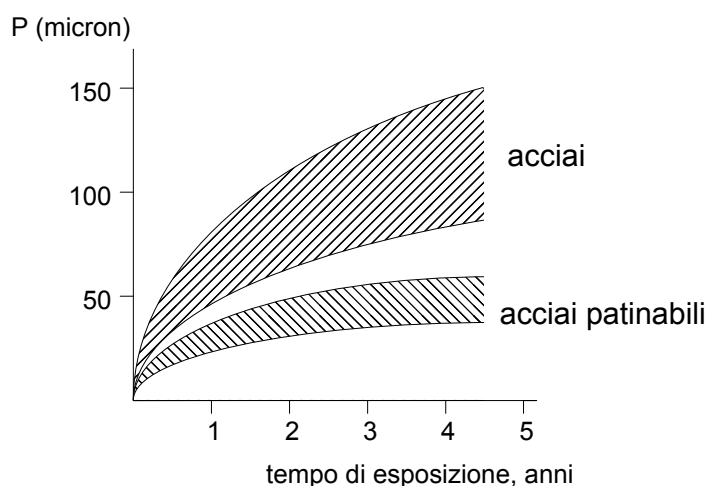


Fig. 5.6. Andamento della corrosione atmosferica per normali acciai strutturali e acciai patinabili.

La patina che si forma è di colore variabile dal marrone al blu scuro e per il loro aspetto gli acciai patinabili sono spesso usati a scopi architettonici senza rivestimenti protettivi; applicazioni tipiche sono: travi di ponti, guard rail, camini, cancellate. Il loro impiego è tuttavia da considerare attentamente perché comporta il rischio di intensa corrosione nelle parti schermate, non ben dilavate dagli agenti atmosferici.

Acciai inossidabili

In edilizia o nel campo dell'arredo urbano vengono utilizzati tre tipi di acciaio inossidabile. Il primo, il più economico, è un acciaio ferritico (AISI 430), contenente il 17 % in cromo; è adatto per ambienti non inquinati e lontani dalle zone costiere.

Il secondo e più comune è l'acciaio austenitico AISI 304, contenente cromo (18 %) e nichel (10 %), idoneo per applicazioni in ambiente urbano dove l'AISI 430 può invece risultare attaccato, soprattutto nelle zone schermate dalla pioggia.

Il tipo, l'AISI 316, che contiene rispetto al precedente anche il 2-3 % di molibdeno, trova impiego per applicazioni in aree industriali o marine dove anche l'AISI 304 può subire attacchi localizzati.

In ambienti di particolare aggressività, quali ad esempio camini di impianti di combustione, si può ricorrere ad acciai inossidabili altolegati (figura 5.7).

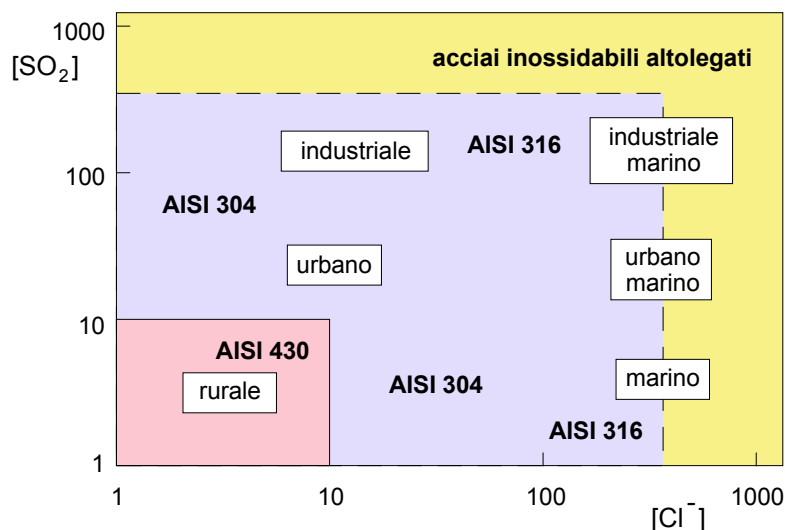


Fig. 5.7. Campi di impiego dei più comuni tipi di acciai inossidabili per applicazioni in atmosfera.

Gli acciai inossidabili seppur in misura diversa mostrano una tendenza alla opacizzazione che può essere contrastata efficacemente con periodici lavaggi. Tra le finiture disponibili quella liscia è la più resistente.

Zinco

Lo zinco ha una buona resistenza alla corrosione atmosferica, dovuta alla formazione di uno strato protettivo di carbonato di zinco, ZnCO_3 .

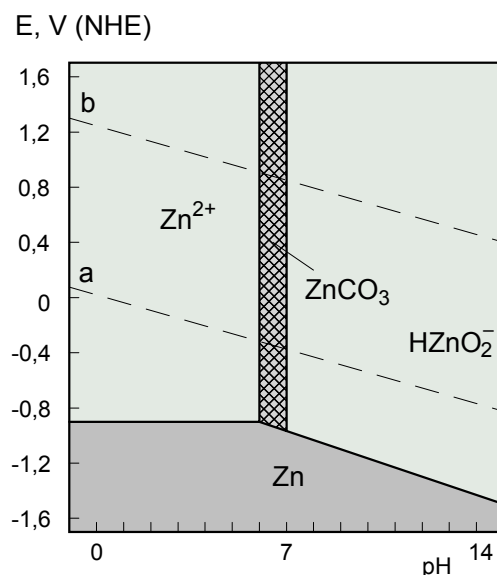


Fig. 5.8. Diagramma di Pourbaix del sistema zinco – acqua a 25 °C; $\text{CO}_2 = 0,003$.

La penetrazione della corrosione è proporzionale al tempo di esposizione. Valori indicativi della velocità di corrosione sono riportati qui di seguito:

atmosfera	velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)
rurale	0,2 – 3
urbana e industriale	2 – 16
marina	0,5 – 8

Trova impiego soprattutto come rivestimento metallico.

Rame e leghe

Il rame e in generale le sue leghe (bronzi, ottoni) presentano una buona resistenza alla corrosione atmosferica in quanto, dopo un tempo variabile da alcuni mesi a qualche anno, si ricoprono di una patina protettiva di piacevole aspetto (patina nobile) costituita prevalentemente da solfato basico di rame.

La formazione di questa patina porta la velocità di attacco a frazioni di $\mu\text{m}/\text{anno}$ in ambienti rurali e qualche $\mu\text{m}/\text{anno}$ in ambienti marini o industriali. Solo in presenza di inquinamento molto elevato o di ristagni d'acqua sono possibili attacchi corrosivi non trascurabili. A volte, nel caso di opere d'arte in bronzo, la patina viene prodotta artificialmente.

In edilizia il rame è usato per coperture di edifici e per i sistemi di drenaggio delle acque piovane. Appena posato in opera il rame ha spesso un aspetto a macchie, ma nel giro di uno o due anni assume un colore scuro uniforme. Per ulteriore esposizione appare il colore verde dovuto alla patina. Nelle atmosfere urbane e industriali, aventi un moderato contenuto di anidride solforosa, e in atmosfere marine, la patina verde si forma dopo circa sette anni di esposizione; in ambienti rurali può invece impiegare decine o centinaia di anni. La patina è costituita da idrossi-solfato di rame (vedi Figura 5.9) e, in ambienti marini, da idrossi-cloruro di rame

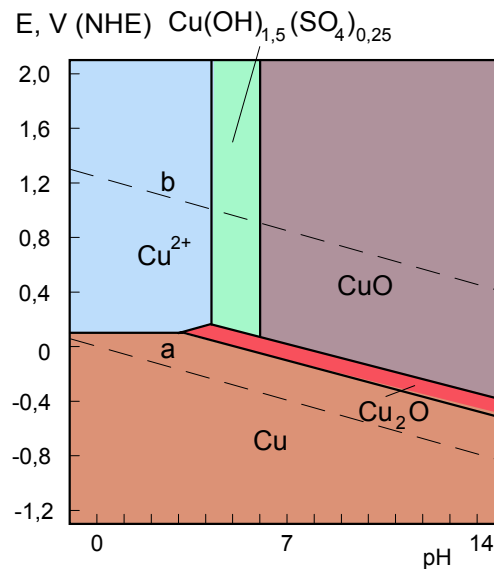


Fig. 5.9. Diagramma di Pourbaix del sistema rame – solfati – acqua a 25 °C; $\text{SO}_4^{2-} = 10^{-3} \text{ M}$; $\text{Cu}^{2+} = 10^{-1} \text{ M}$; il dominio di $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,25}$ è rappresentativo della patina verde.

La patina verde si forma più lentamente sulle superfici verticali rispetto a quelle orizzontali o inclinate, perchè queste ultime restano bagnate più a lungo. Quando il velo d'acqua che bagna il rame ha un pH troppo acido, come nelle atmosfere industriali in prossimità di camini, la patina di idrossi-solfato non si forma; in questi casi, l'acqua drenata da superfici di rame ha un contenuto elevato di ioni rame e dà luogo a colorazione azzurra delle superfici che bagna; la stessa acqua, per riduzione degli ioni rameici in essa presenti, può dare luogo a corrosione di elementi in acciaio o alluminio con i quali venga a contatto.

Alluminio e leghe

L'alluminio è passivo in ambienti neutri; è invece suscettibile di corrosione generalizzata per in ambienti acidi, con $\text{pH} < 4$, e in ambienti alcalini, con $\text{pH} > 9$.

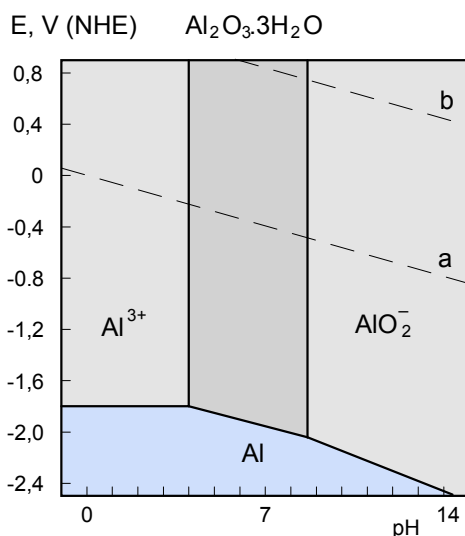


Fig. 5.10. Diagramma di Pourbaix dell'alluminio.

La velocità di corrosione atmosferica è inferiore a 1 $\mu\text{m}/\text{anno}$, come risulta dai dati riportati di seguito. Più significativa può invece risultare la corrosione per pitting, la cui velocità è di norma più elevata nei primi anni di esposizione.

atmosfera	velocità di corrosione generalizzata ($\mu\text{m}/\text{anno}$)	massima profondità di pitting dopo 20 anni di esposizione (μm)
rurale	0 – 0,1	10 – 50
urbana e industriale	1	100 – 200
marina	0,4 – 0,6	85 – 260

Gli attacchi per pitting, di norma piccoli e poco profondi, non compromettano le caratteristiche strutturali ma danno luogo ad una patina grigia di prodotti di corrosione che in atmosfere inquinate diviene scura. Negli edifici, le superfici di elementi in alluminio esposti al dilavamento della pioggia si modificano (invecchiano) in modo uniforme e gradevole; viceversa, superfici schermate si possono corrodere dando luogo a chiazze.

L'alluminio è ampiamente usato nell'edilizia per la realizzazione di infissi e coperture. Per queste applicazioni viene di norma posato in opera allo stato *anodizzato* (vedi oltre). E' comune anche l'impiego di semilavorati preverniciati. Le vernici più utilizzate sono *alchid-melamine*, poliestere, polivinilfluoruro.

Il cemento è corrosivo per l'alluminio: durante la preparazione di malte è opportuno evitare che spruzzi di cemento provochino macchie su parti in alluminio eventualmente presenti. E' buona norma per questo proteggere le parti in alluminio con fogli plastici amovibili. Nel cemento l'alluminio viene inizialmente corrosivo ma si ricopre rapidamente di uno strato di alluminato di calcio che impedisce ulteriore corrosione.

5.3. RIVESTIMENTI METALLICI

Zincatura

I rivestimenti di zinco possono offrire un'ottima protezione per tempi lunghi senza alcuna manutenzione e per questo possono risultare in definitiva più economici di altri metodi di protezione.

La protezione dei rivestimenti di zinco è legata a un'azione passiva o di *barriera* che evita il contatto diretto tra il sottostante acciaio e l'ambiente aggressivo, a una certa capacità dei prodotti di corrosione dello zinco a sigillare le piccole discontinuità del rivestimento riducendone l'effetto dannoso e, infine, a un'azione galvanica attiva che interviene nelle zone di discontinuità del rivestimento quando questo risulta essere danneggiato.

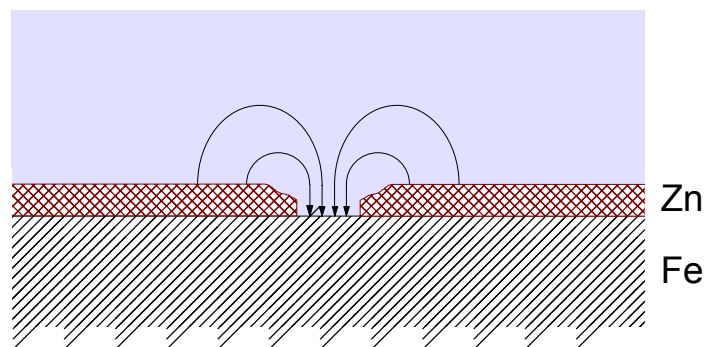


Fig. 5.11. Effetto di protezione catodica del rivestimento di zinco in corrispondenza di un difetto.

L'azione di barriera si basa sulla minore velocità di corrosione dello zinco rispetto all'acciaio. Lo zinco inoltre, comportandosi da anodo galvanico, impedisce la corrosione in corrispondenza dei difetti del rivestimento. Sulle strutture esposte all'atmosfera, in cui l'elettrolita è costituito dal sottile strato di acqua di condensa, questa protezione si estende solo a una distanza relativamente piccola, poiché le elevate cadute ohmiche nell'elettrolita ostacolano il passaggio della corrente tra l'anodo e il catodo. Pertanto la protezione attiva previene la corrosione solo nel caso di discontinuità di piccole dimensioni. La durata della protezione attiva è proporzionale alla quantità di zinco, pertanto allo spessore del rivestimento.

Il rivestimento dell'acciaio con zinco può essere ottenuto mediante diversi procedimenti:

- immersione in bagno fuso o immersione a caldo o galvanizzazione;
- elettrodeposizione;
- spruzzatura a caldo;
- con pitture zincanti.

Tra questi metodi solo la spruzzatura a caldo e il ricoprimento con le pitture possono essere effettuate in campo e non comportano quindi limiti geometrici della struttura da proteggere. Le altre possono essere applicate solo in fabbrica su elementi di dimensioni relativamente ridotte. Ad esempio: la galvanizzazione pone dei limiti massimi ai manufatti da proteggere, dettati dalle dimensioni delle vasche; richiede poi un design oculato per ridurre il pericolo di deformazione (durante il riscaldamento insito nel processo) e di esplosione nel caso di componenti scatolati. La capacità di protezione dello zinco è abbastanza indipendente dalla morfologia del rivestimento metallico e dipende, in prima approssimazione, unicamente dalla quantità di zinco presente sulla superficie, ossia dallo spessore.

Zincatura a caldo. Questo tipo di rivestimento è di solito ottenuto immergendo l'acciaio in un bagno di zinco fuso a una temperatura di circa 450°C. Questo processo produce uno strato metallico con un'adesione metallurgica all'acciaio sottostante. Il rivestimento è costituito da vari strati di leghe ferro-zinco: ad uno strato esterno di zinco puro lasciato dalla semplice solidificazione del bagno, fa seguito una sequenza di strati interni, sempre più ricchi di ferro, dovuti alle reazioni di formazione di composti intermetallici.

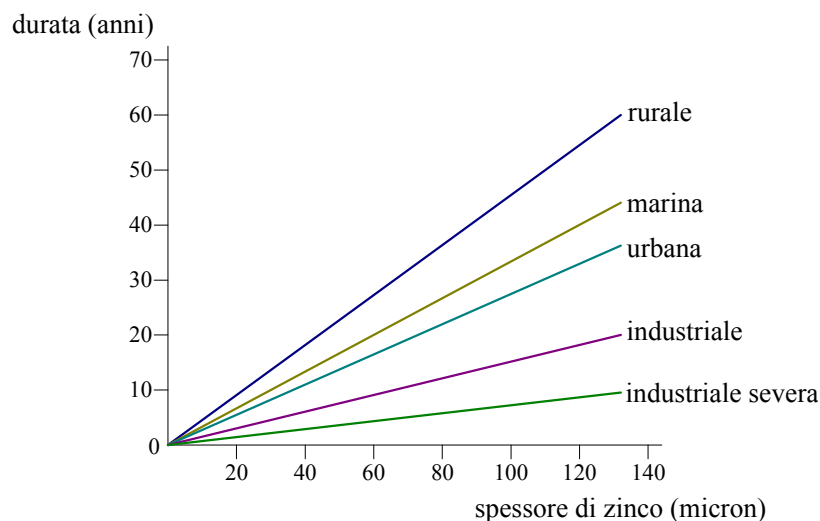


Fig. 5.12. Durata del rivestimento di zinco in diverse condizioni ambientali.

Lo spessore di questi strati e quello complessivo di zincatura dipendono dalla composizione dell'acciaio (in particolare dei contenuti di silicio e fosforo), dallo spessore dell'acciaio, dalla temperatura e dalla composizione del bagno di zinco, dal tempo di immersione e dalla velocità di estrazione dal bagno. Di solito, per atmosfere aggressive, si applicano spessori di 80-100 μm .

Zincatura elettrolitica. Si ottiene per immersione in bagni di sali di zinco mediante l'imposizione di una corrente catodica al pezzo da ricoprire. In questo modo si deposita uno strato di zinco puro con una adesione meccanica alla superficie dell'acciaio. Di solito si realizzano spessori tra 5 e 25 μm , da soli insufficienti per prevenire la corrosione dell'acciaio per lunghi periodi di tempo in atmosfere aggressive.

Zincatura a spruzzo. Si ottiene per spruzzatura di zinco fuso mediante un getto d'aria. Le goccioline di metallo fuso, che risultano ricoperte da una sottile pellicola di ossido, vengono proiettate sulla superficie metallica dando luogo ad uno strato con adesione meccanica al substrato. Si possono così ottenere spessori rilevanti, anche di 200-300 μm . Si ottiene però un rivestimento più poroso di quello per immersione ed è consigliabile, soprattutto in ambienti aggressivi, una sigillatura con un mezzo penetrante.

Pitture zincanti. Sono pitture ad elevatissimo tenore di polvere di zinco. Questo metodo di applicazione si differenzia dagli altri metodi visti in precedenza poiché non è un metodo di rivestimento metallico, bensì un vero e proprio procedimento di verniciatura. Lo zinco è presente sotto forma di una polvere finissima sospesa in un veicolo organico o inorganico ed è necessario un contenuto in peso di almeno 91-95% per avere la necessaria conducibilità per assicurare le proprietà tipiche della zincatura. Infatti, anche per contenuti in peso così elevati, una parte rilevante del volume della pittura è costituito dal legante e per contenuti anche solo lievemente inferiori le particelle metalliche risultano isolate le une dalle altre. Si applicano in spessori di 70-75 μm come mano di fondo per cicli di pitturazione, mentre si utilizzano spessori di 120-200 μm in assenza di ulteriori mani a finire.

Altri rivestimenti metallici

Cromo. Rivestimenti di cromo sono applicati a scopo decorativo o per ottenere superfici più dure. I rivestimenti decorativi sono costituiti da uno o più strati di nichel per uno spessore di circa 50 micron e da uno strato sottile di cromo di 0,3 – 0,8 micron.

Stagno. Depositi di stagno si ottengono per elettrodeposizione da bagni di solfato o fenolsommato. Il deposito così ottenuto viene riscaldato a fusione a 250 °C per ottenere un rivestimento brillante e compatto, ancorato alla base di acciaio per formazione di uno strato intermetallico di lega ferro – stagno. La banda stagnata è ampiamente utilizzata per contenitori per l'industria alimentare.

Metalli preziosi. Depositi di oro e varie combinazioni di metalli preziosi (platino, iridio, rutenio, rodio) trovano applicazione nell'industria elettronica. L'assenza di strati di ossidi sui metalli preziosi è utilizzata per una trasmissione di segnali privi di distorsione.

5.4. TRATTAMENTI DI CONVERSIONE

Fosfatazione

Viene effettuata per immersione in un bagno acido di fosfati e acido fosforico.

Il metallo subisce nel bagno una corrosione acida che provoca un leggero aumento del pH nello strato di soluzione che bagna il metallo stesso; la riduzione locale di acidità provoca la precipitazione sulla superficie di fosfati, poco solubili.

E' utilizzata soprattutto per l'acciaio. Sono disponibili diverse varianti del processo: quelli con fosfato di zinco, fosfato di ferro, fosfato di sodio e ammonio sono i più comuni.

Anodizzazione dell'alluminio

L'anodizzazione dell'alluminio viene effettuata facendo lavorare l'alluminio come anodo in una soluzione di acido solforico, con eventuali aggiunte di composti organici. Lo strato di ossido che si forma è costituito da uno strato compatto a contatto con il metallo e da uno strato esterno più poroso.

La *sigillatura* delle microporosità viene effettuata per immersione in acqua bollente deionizzata o con vapore. Il trattamento produce la cristallizzazione dell'ossido con aumento di volume che a sua volta determina la chiusura delle microporosità.

E' possibile colorare lo strato di ossido mediante aggiunta di sostanze coloranti direttamente nei bagni di anodizzazione.

L'azione protettiva dello strato di ossido è in genere proporzionale al suo spessore. Per esposizione in esterno è raccomandato uno spessore minimo di 15 μm e preferibilmente di 20 o 25 μm in ambienti severi. Per applicazioni in interni 5 o 10 μm sono considerati sufficienti.

Cromatazione

E' utilizzato come trattamento dell'alluminio, anche in combinazione con la successiva verniciatura; come ulteriore trattamento anticorrosivo dell'acciaio zincato; come trattamento di magnesio e ottone.

Si effettua per immersione in soluzioni di acido cromatico o di cromati con vari additivi.

5.5. PROTEZIONE MEDIANTE PITTURE

Con il termine pitture si intende un sistema eterogeneo di norma costituito da:

- un composto filmogeno, detto *legante*;
- una componente solida costituita da particelle finemente disperse nel legante e dette *pigmenti*;
- il *solvente*: ha lo scopo di portare il sistema alla viscosità di applicazione desiderata.

Applicata allo stato fluido su una superficie metallica, la pittura forma una pellicola solida e aderente per filmazione fisica:

- a seguito dell'evaporazione del solvente: ad esempio resine viniliche, clorocaucciù, nitrocellulosa;
- o per reazione chimica tra il legante e l'ossigeno atmosferico, con formazione di macromolecole, o tra agenti reticolanti, che unendo tra loro diverse catene polimeriche, portano in genere alla formazione strutturale tridimensionale anche a

maglie molto strette dotate di una notevole inerzia chimica: resine epossidiche, poliuretaniche e fenoliche.

Azione protettiva delle pitture

Le pitture esplicano la loro azione protettiva attraverso il meccanismo di *barriera* e, talvolta, anche tramite quello *attivo* di tipo elettrochimico.

Il primo si basa sulla formazione di strati che non assorbono acqua e impediscono o rallentano la diffusione di ossigeno; si crea così una barriera impervia in grado di isolare perfettamente la struttura da proteggere dall'ambiente circostante. Il secondo meccanismo si basa invece sull'azione protettiva dei pigmenti attivi che inseriti nel film esercitano un'azione di tipo elettrochimico, instaurando alla superficie del materiale condizioni di immunità termodinamica (protezione catodica) o di passività.

Nella protezione di strutture metalliche a contatto continuo con ambienti in grado di reagire con i pigmenti attivi (ad esempio soluzioni di acidi, basi, soluzioni saline) si fa ricorso a rivestimenti con azione protettiva prevalentemente di tipo barriera. Nella protezione dei materiali esposti all'atmosfera si utilizzano spesso film protettivi basati anche sul meccanismo attivo.

L'impervietà delle pitture nei confronti dell'ambiente è ottenuta agendo sui parametri compositivi della pittura, sulle sue caratteristiche chimico fisiche e sul suo spessore.

L'assorbimento di acqua e la permeabilità all'ossigeno dipendono dal tipo di legante e dal tipo di pigmento. In particolare per quanto riguarda questi ultimi, assumono un ruolo importante la natura, la forma, le dimensioni, la distribuzione dimensionale e la quantità. Cariche lamellari di mica o talco lamellare si dispongono nello strato di pittura a squama di pesce e creano una barriera nel corpo del film che ne esalta l'impervietà.

Ma le proprietà di assorbimento e permeabilità dipendono anche dalla composizione e dalla quantità dei solventi usati e, più in generale, dalla natura di tutti i costituenti presenti, dalle modalità di applicazione delle pitture e dalle condizioni in cui avviene la loro filmazione. Seppure in piccole quantità, i solventi rimangono intrappolati nel film indurito e favoriscono l'assorbimento di acqua. Di solito, minore è la quantità di solvente usato, minore è la permeabilità del film ottenuto e per questo i film applicati senza solvente, da questo punto di vista, presentano le migliori caratteristiche.

Cicli protettivi

Un ciclo di pitturazione consiste di norma di più strati: una mano di fondo, detta *primer*, una di finitura ed eventualmente una intermedia, o di copertura.

Ai fondi viene affidato il compito di aderire al metallo base e di esplicare un'azione inibente nei confronti del processo corrosivo, alla mano di finitura quello di resistere all'aggressione dell'ambiente esterno, mentre alla mano intermedia spetta soprattutto il compito di dare spessore e impermeabilità al film. In questo modo si possono assicurare

le caratteristiche ottimali di aderenza, resistenza all'ambiente, oltre che le proprietà meccaniche necessarie.

Pitture per fondo

Nei cicli a più strati le pitture di fondo rappresentano il primo strato, a diretto contatto con il metallo; devono avere caratteristiche di buona aderenza al metallo e di protezione dalla corrosione. L'azione di protezione viene svolta dai *pigmenti attivi*. Si distinguono due tipi di pitture con azione attiva: con pigmenti che esercitano un'azione di protezione catodica del materiale sottostante e con pigmenti in grado di passivarlo.

Lo zinco è, in pratica, il solo metallo che consente di ottenere un pigmento con effetto di protezione catodica economicamente valido. Come detto in precedenza, per esplicitare l'azione galvanica è indispensabile che il contenuto in polvere di zinco nella pittura non sia inferiore al 91 – 95 %. Sulla base di quanto detto per la zincatura, le pitture allo zinco funzionano soddisfacentemente in acqua e in tutte le soluzioni saline con pH compreso fra 6 e 9 e in moltissimi solventi, cioè in tutti quegli ambienti dove lo zinco non viene attaccato velocemente. Si distinguono in zincanti inorganici e organici a seconda delle caratteristiche del legante. Molto resistenti all'azione atmosferica sono quelli inorganici, a base di silicati, che tuttavia richiedono requisiti molto stringenti per quanto riguarda le condizioni di applicazione, soprattutto la preparazione superficiale. Gli zincanti organici, dove il legante è costituito da resina epossidica, da questo punto di vista sono più flessibili e infatti trovano un impiego tipico nella riparazione non solo dei rivestimenti a base di zinco inorganico, ma anche della stessa zincatura a caldo.

I pigmenti passivanti contribuiscono a formare un film protettivo e a raggiungere le condizioni di passività dell'acciaio al carbonio. Alcuni pigmenti, e tra questi l'ossido di zinco, creano un ambiente alcalino che favorisce la stabilità di ossidi e idrossidi di ferro.

Il *fosfato di zinco* deve la sua efficacia alla formazione di prodotti di corrosione poco solubili.

Il *minio* è costituito da ossido di piombo (Pb_3O_4) come pigmento attivo, ad azione passivante, in olio di lino o in resina alchidica come leganti. Efficace come fondo per l'acciaio, il minio non esplica la sua azione protettiva nei confronti dello zinco, e quindi delle lamiere zincate, ma addirittura ne accelera l'attacco.

Le pitture di fondo sono applicate in spessore di norma compresi tra 50 e 80 μm .

Intermedi e finiture

Sono applicate sopra alle pitture di fondo e realizzano un film per quanto possibile uniforme e di spessore desiderato. La loro efficacia si basa sull'effetto barriera la cui efficacia a sua volta dipende dal suo spessore. A maggiori spessori corrisponde minore permeabilità e risulta meno probabile la presenza di discontinuità nel film. In pratica si è visto che per l'ottenimento di un film impervio in grado di resistere agli ambienti aggressivi è necessario raggiungere spessori di 200-300 μm . Questo può risultare

oltremodo oneroso per pitture applicabili solo in strati sottili (30-35 μm di spessore); sono tuttavia disponibili formulazioni con caratteristiche idonee all'applicazione con un'unica mano di film asciutti di alto spessore che non colano su superfici verticali e si spianano in modo soddisfacente.

Risulta di notevole importanza anche l'omogeneità dello spessore su tutta la superficie metallica. Situazioni locali di sottospessore o addirittura discontinuità si possono verificare a causa di non idonea preparazione della superficie, se questa è stata ottenuta con una rugosità eccessiva con un profilo caratterizzato da picchi e valli che lo segnano profondamente, soprattutto quando si impiegano quantitativi limitati di pittura. Possono poi derivare da difettose applicazioni della pittura per incuria o incapacità dell'operatore e/o per scarse caratteristiche reologiche della stessa nel favorire lo spianamento.

Difetti caratteristici sono in questi casi rigature da pennello, cordonature da cattiva ripresa, buccia d'arancio e fumate da spruzzatura, scorrimenti macroscopici quali colature su superfici verticali o microscorrimenti con scoprimo di picchi, ecc. Infine possono essere dovute al disegno della struttura da proteggere troppo complicato, caratterizzato da fessure, spigoli vivi, rientranze brusche.

Applicazione

La buona riuscita di una pittura è condizionata in larga misura dalle modalità e dalle condizioni con cui sono effettuate le operazioni di messa in opera del rivestimento: preparazione superficiale, applicazione delle pitture, filmazione.

Operazioni di messa in opera condotte in modo non idoneo conducono a durate della protezione di gran lunga inferiori a quelle attese e al ricorso a frequenti operazioni di manutenzione e di rifacimento.

La preparazione superficiale è particolarmente importante perché condiziona l'aderenza dello strato di pittura al supporto e permette di eliminare dalla superficie metallica la presenza di centri di corrosione e di formazione antecedente all'applicazione del rivestimento che inevitabilmente portano a un decadimento prematuro del film protettivo.

Sono disponibili diversi metodi di preparazione superficiale:

- sgrassaggio: si impiegano soluzioni alcaline con aggiunta di tensioattivi; con vapore ad alta pressione; con solventi organici (tricloroetilene; percloroetilene). Viene effettuato per immersione, a spruzzo, per sospensione in vapori di solvente;
- rimozione scaglie di lavorazione, ruggine, contaminanti: per via meccanica: spazzolatura o molatura; a fiamma; per decapeggio;
- sabbatura: è la tecnica più efficace di pulizia e preparazione superficiale. Viene effettuata a secco o a umido impiegando un getto ad alta depressione rispettivamente di aria o acqua con particella di varia natura come abrasivi: ossido di alluminio; silicato di alluminio; silicato di ferro; graniglia di ferro; sabbia. La sabbatura combina la pulizia della superficie con l'ottenimento di una rugosità superficiale favorevole all'aggrappaggio della pittura. Quella a metallo quasi bianco o, meglio, a

metallo bianco, è considerata la più efficace.

Una volta effettuata la preparazione superficiale, e soprattutto nel caso della sabbiatura, per impedire che la superficie metallica si ossidi di nuovo, è consigliabile che la prima mano venga data immediatamente dopo la preparazione superficiale. In ogni caso è opportuno scegliere cicli di pitturazione compatibili con il grado di pulizia ottenibile e, qualora non fosse particolarmente accurata, come a volte si verifica, ad esempio, per le operazioni di riparazione e manutenzione in campo, ricorrere a cicli cosiddetti ‘surface tollerant’.

La messa in opera delle pitture non deve effettuarsi in condizioni anomale di temperatura, umidità relative o di vento. Vanno evitate temperature troppo basse (inferiori a 7-10°C) che favoriscono la formazione di condense e comunque rallentano, se non addirittura bloccano il processo di indurimento. Altrettanto dannose sono le temperature elevate (superiori a 35°C) poiché, provocando una evaporazione del solvente troppo veloce e non permettono una buona distensione della pittura. Inoltre abbassano il “pot-life”, cioè il tempo di utilizzazione di un sistema a due componenti una volta che questi siano stati miscelati. In linea di principio i lavori di pitturazione non sono possibili quando l’umidità relativa supera l’85 %, e a maggior ragione nelle giornate piovigginose. Ciò dipende dal fatto che i leganti non ancora polimerizzati tendono ad assorbire fisicamente o chimicamente l’acqua, con la conseguente diminuzione dell’adesione e della resistenza chimica. Nel caso si debba procedere alla pitturazione interna di serbatoi è buona norma sistemare un ventilatore e un deumidificatore.

5.6. ISPEZIONI E CONTROLLI

Sono effettuabili le seguenti verifiche:

- grado di pulizia dopo decapaggio;
- efficienza pretrattamenti meccanici;
- assenza di polveri e sali;
- rugosità;
- assenza di rischio di condensazione;
- spessore delle mani;
- assenza di porosità;
- grado di adesione.

Manutenzione

Difficilmente un ciclo di pitturazione assicura una durata sufficiente per proteggere la struttura per la sua intera vita prevista, di 50-60 anni per le strutture civili e di 20-30 anni per quelle industriali. Si deve quindi procedere a rifacimenti periodici che richiedono la completa asportazione della vecchia pittura e della eventuale ruggine prima di iniziare il nuovo ciclo di pitturazione e, pertanto, piuttosto costosi.

Per ridurre il numero, è conveniente garantire la durata prevista con interventi di manutenzione preventiva, consistenti in ritocchi o in ricoperture parziali, con frequenza prefissata in relazione alla severità delle condizioni ambientali, ai costi dell'operazione, ai danni diretti o indiretti di eventuali fenomeni corrosivi, oppure determinati sulla base di ispezioni periodiche dello stato di conservazione della pittura.

Ciclo	preparazioni e superficiale	Spessore minimo (μm)	Ambiente marino (anni)	Ambiente urbano (anni)
HB ST epossidico/HB ST epossidico/poliestere uretanico	SP 6	300	12 (16)	14 (21)
uretanico allo zinco/HB acrilico uretanico/acrilico uretanico	SP 10	250	12 (16)	14 (21)
zinco inorg./HB epossidico/HB epossidico	SP 10	280	12 (16)	15 (22,5)
zinco inorg./HB acrilico uretanico/HB acrilico uretanico	SP 10	280	12 (16)	15 (22,5)
zinco inorg./HB epossidico/poliestere uretanico	SP 10	225	12 (16)	15 (22,5)
zinco inorg./HB epossidico/ acrilico uretanico	SP 10	225	12 (16)	14 (21)
zinco epossidico/ HB epossidico/HB epossidico	SP 10	280	12 (16)	14 (21)
zinco org./HB acrilico uretanico/HB acrilico uretanico	SP 10	280	12 (16)	15 (22,5)
zinco epossidico/ HB epossidico/poliestere uretanico	SP 10	225	12 (16)	14 (21)
zinco inorg./HB vinilico/HB vinilico	SP 10	280	12 (16)	13 (19,5)
zinco inorg.	SP 10	75	(15)	(17)
zinco org.	SP 10	75	(6)	(5)

HB = alto spessore; SP10 = sabbiatura a metallo bianco; ST = surface tollerant

Tabella 5.1. Vita prevista prima del primo ritocco per alcuni tipi di cicli di pittura in ambiente marino e urbano. Valori riferiti a un ciclo di manutenzione ideale o, tra parentesi, pratico (da Brevoort e Roebuck).

Si rivelano però di solito più delicati che non l'applicazione iniziale perché spesso devono compiersi in condizioni difficili e soprattutto perché non sempre è possibile ottenere una buona aderenza tra la vecchia e la nuova pittura. Risulta quindi opportuno già in fase di progetto che la scelta del ciclo di pittura sia effettuata considerando le operazioni di manutenzione e le condizioni ambientali in cui queste dovranno essere effettuate.

5.7. BIBLIOGRAFIA

1. E. Mattsson, "Basic Corrosion and Technology for Scientists and Engineers", The Institute of Materials, 2nd Edition, 1996.
1. ISO 9223, Corrosion of Metals and Alloys. Classification of Corrosivity of Atmospheres, 1991.
2. ISO 9224, Corrosion of Metals and Alloys. Guiding Values for Corrosivity of Atmospheres, 1991.
3. C.G.Munger, Corrosion Prevention by Protecting Coating, NACE Houston, 1984.
4. G.H.Brevoort, A.H.Roebuck, A Review and Update of the Paint and Coatings Cost and Selection Guide, Corrosion Performance, (4), pag. 31, 1993.